

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月12日

出願番号

Application Number:

特願2002-203987

[ST.10/C]:

[JP2002-203987]

出願人

Applicant(s):

三菱電機株式会社

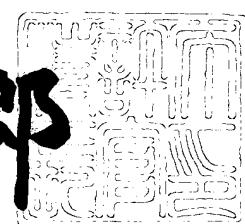
松下電器産業株式会社

イーケーシー・テクノロジー株式会社

2002年 8月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3060875

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 538243JP01  
 【提出日】 平成14年 7月12日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 G03F 7/42  
 H01L 21/469  
 H01L 21/475

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

【氏名】 菅野 至

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

【氏名】 東 雅彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 永井 俊彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 R&DビジネスパークビルD棟3階 イーケーシー・テクノロジー株式会社内

【氏名】 鈴木 智子

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 R&DビジネスパークビルD棟3階 イーケーシー・テクノロジー株式会社内

【氏名】 平賀 敏隆

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 501119632

【氏名又は名称】 イーケーシー・テクノロジー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト除去用洗浄液および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）、水溶性有機溶媒（b成分）、有機酸および無機酸からなる群より選ばれる1以上の酸（c成分）および水（d成分）を含有し、かつ水素イオン濃度pHが4～8であることを特徴とするレジスト除去用洗浄液。

【請求項2】 フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）、水溶性有機溶媒（b成分）、有機酸および無機酸からなる群より選ばれる1以上の酸（c成分）、水（d成分）およびアンモニウム塩（e成分）を含有し、かつ水素イオン濃度pHが4～8であることを特徴とするレジスト除去用洗浄液。

【請求項3】 水溶性有機溶媒（b成分）が、グリコールエーテル系溶媒とアミド系溶媒との混合物である請求項1または請求項2記載のレジスト除去用洗浄液。

【請求項4】 フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）を形成するための金属を含まない塩基が、有機アミン化合物、アンモニア、および低級第4級アンモニウム塩基からなる群から選ばれる少なくとも1以上の塩基である請求項1から請求項3のいずれかに記載のレジスト除去用洗浄液。

【請求項5】 フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）の含有率が0.01質量%～1質量%である請求項1から請求項4のいずれかに記載のレジスト除去用洗浄液。

【請求項6】 半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と、その上に絶縁膜を形成する工程と、さらにその上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行なうことにより該絶縁膜中にホールまたはトレンチを設ける工程と、ガスによるプラズマ処理または加熱処理により該レジストを除去する工程の後、残存するレジスト残さ物を、請求項1から請求項5のいずれかに記載のレジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と

、その上に絶縁膜を形成する工程と、さらにその上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜をマスクとしてドライエッティングを行なうことにより該絶縁膜中にホールまたはトレンチを設ける工程の後、残存するレジスト膜およびドライエッティングの際に発生するレジスト残さ物を、請求項1から請求項5のいずれかに記載のレジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記ドライエッティング工程におけるドライエッティングのマスクとなるレジストに、化学增幅型エキシマレジストを用いる請求項6または請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と、その上に絶縁膜を形成する工程と、ドライエッティングにより該絶縁膜中に該金属膜に達するホールを設ける工程の後、ドライエッティングの際に発生するエッティング残さ物を、請求項1から請求項5のいずれかに記載のレジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板上に銅を主成分とする金属配線の成形過程におけるドライエッティング後に残存するレジスト膜、レジスト残さ物およびその他のエッティングガスとの反応残さ物（エッティング残さ物）を剥離除去するレジスト除去用洗浄液、およびこれを用いた半導体の製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

高集積化された半導体素子の製造プロセスは、通常導電用配線素材となる金属膜などの配線材料や配線間の絶縁を行なう目的の層間絶縁膜材料等の上に、レジスト膜を塗布し、ホトリソプロセスにより所望のレジストパターンを成形後、このレジスト膜をマスクとしてドライエッティングを行ない、残存するレジスト膜を除去するプロセスが採られている。このレジスト膜を除去するプロセスとしては、プラズマアッシングを行なった後、配線材料や層間絶縁材料の上に残存するレ

ジスト残さ物を、洗浄液を用い剥離除去するウエット処理が一般的である。

【0003】

従来、配線材料としては、Al系の配線材料が一般的に使用され、この場合の洗浄液として、フッ素系化合物をベースとした洗浄液（特開平7-201794号公報、特開平8-202052号公報、特開平11-271985号公報）、ヒドロキシルアミン含有洗浄液（米国特許5334332号）、第4級アンモニウム塩基化合物含有洗浄液（特開平7-247498号公報）等が挙げられる。

【0004】

しかしながら、近年では半導体素子の微細化、高速化が進み、半導体装置の製造プロセスの大幅な変更が進行している。たとえば、半導体素子の高速化に対する要求から、配線材料には従来のAlまたはAl合金に比べてより低い電気抵抗を有するCuまたはCu合金への転換、層間絶縁膜には従来のp-TEOS（テトラエチルオルソシリケート）膜等に比べてより低い誘電率を有するいわゆるLow-k膜への転換が進められている。現在有望視されているLow-k膜としては、多孔質シリカ等の無機材料からなる膜、ポリイミド、ポリアリーレン等の有機材料からなる膜、および上記無機材料と有機材料の混合物からなる膜等が挙げられる。

【0005】

また、微細化に伴いホトリソプロセスに使用されるレジストも従来のi線レジストからKrFエキシマレーザレジストやArFエキシマレーザレジストのような化学增幅型エキシマレジストが使用されるようになり、これらに対応した高性能な洗浄液が要望されている。

【0006】

従来の洗浄液およびこれを用いた半導体装置の製造方法の問題点を以下に述べる。図5、図6に従来の洗浄液を用いた銅配線プロセス各工程の断面構造の模式図を示す。

【0007】

トランジスタ等の素子（図示せず）を形成した半導体基板上に、公知のダマシングプロセスを用いて埋め込み型の第一銅配線1を第一絶縁膜2の間に成形する。

その上に順次、銅配線の保護膜であるシリコン窒化膜3、低誘電率の層間絶縁膜であるL<sub>o</sub>w-k膜4を形成し、その上に所定の形状にパターニングしたレジスト膜5を形成する。レジスト材料としては、たとえばK<sub>r</sub>Fエキシマレーザ露光あるいはA<sub>r</sub>Fエキシマレーザ露光に対応した化学增幅型エキシマレジストが用いられている(図5(a))。

## 【0008】

次に、レジスト膜5をマスクとして、シリコン窒化膜3が露出するまでL<sub>o</sub>w-k膜4をドライエッチングしてビアホール21を形成する。このとき、ドライエッチングに用いられるガスとL<sub>o</sub>w-k膜とレジスト膜との反応生成物が残さとなってビアホール21内にレジスト残さ物6が堆積する(図5(b))。

## 【0009】

次に、プラズマアッシングによりレジスト膜5を除去する。このとき、アッシングによる熱とプラズマとの反応によりL<sub>o</sub>w-k膜表面4には変質層7が形成する(図5(c))。

## 【0010】

次に、従来のフッ素系化合物をベースとした洗浄液による処理を行ない、レジスト残さ物6を除去する。このレジスト残さ物が残っていると、その後の上部配線との電気的接続不良の原因となる。そこで、従来はレジスト残さ物の除去を確実にするため、絶縁膜に対してもエッチング作用を有する洗浄液が用いられていたので、上記L<sub>o</sub>w-k膜表面の変質層7やL<sub>o</sub>w-k膜4自体がエッチングされ、ビアホール21の内径の拡大を生じていた(図5(d))。

## 【0011】

ついで、ビアホール21と接続する配線を形成するために、トレンチ形成用のパターニングしたレジスト膜5をL<sub>o</sub>w-k膜4の上に形成する(図6(e))。

## 【0012】

次に、レジスト膜5をマスクとして、L<sub>o</sub>w-k膜4の中間位置までL<sub>o</sub>w-k膜をドライエッチングし、トレンチ22を形成する。このとき、ドライエッチングに用いられるガスとL<sub>o</sub>w-k膜とレジストとの反応生成物であるレジスト

残さ物6がビアホール21とトレンチ22の内部に堆積する(図6(f))。

【0013】

次に、プラズマアッシングによりレジスト膜5を除去する。このとき、アッシングによる熱とプラズマとの反応によりL<sub>o</sub>w-k膜4表面には変質層7が形成する(図6(g))。

【0014】

次に、従来のフッ素系化合物をベースとした洗浄液による処理を行ない、レジスト残さ物6を除去する。この際、従来の洗浄液では、レジスト残さ物の除去とともにL<sub>o</sub>w-k膜表面の変質層7がエッティングされ、ビアホール21内径の拡大およびトレンチ22幅の拡大が生じる(図6(h))。

【0015】

次に、ドライエッティングによりシリコン窒化膜3を除去し、第一銅配線1を露出させる。このとき、エッティング残さ物8がビアホール内に堆積する(図6(i))。

【0016】

次に、銅配線表面を洗浄させるため洗浄液による処理を行なう(図6(j))。従来のフッ素系化合物をベースとした洗浄液では、銅配線の腐食を防止するために、ベンゾトリアゾール(BTA)等の銅の腐食防止剤が添加されていた(特開2001-83712号公報)。しかし、かかる洗浄剤では、レジスト残さ物の除去作用を高めようとすると、銅の腐食防止効果が低下するという問題を有していた。

【0017】

次に、ビアホール21およびトレンチ22の中にめっき等により銅を埋め込み、さらにCMP(化学的機械的研磨)によって第二銅配線10を形成する(図6(k))。

【0018】

素子の微細化に伴い、配線と配線との間隔11は狭く設計されており、上記プロセスにおいて従来の洗浄液を用いると、L<sub>o</sub>w-k膜表面の変質層7およびL<sub>o</sub>w-k膜4自体がエッティングされ、配線と配線との間隔11がさらに狭くなる

。このため、配線間の電気容量が上昇することにより半導体素子の駆動速度の低下といった特性劣化、あるいは配線と配線との短絡といった不良を引き起こすという問題を有していた。また、従来の洗浄液では、レジスト残さ物の除去、銅の腐食防止およびL o w - k 膜の腐食防止のすべてを満足するような性能は得られていなかった。

## 【0019】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑み、銅配線プロセスにおいて、ドライエッチング後のレジスト膜とエッチング残さ物およびアッシング後のレジスト残さ物とエッチング残さ物を除去する際、優れた除去効果と、銅および層間絶縁膜に対する耐腐食効果を兼ね備え、かつ安全で温和な条件で使用可能なレジスト除去用洗浄液およびこれを用いた半導体製造方法を提供することを目的とする。

## 【0020】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）、水溶性有機溶媒（b成分）、有機酸および無機酸からなる群より選ばれる1以上の酸（c成分）および水（d成分）を含有し、かつ水素イオン濃度pHが4～8であることを特徴とするレジスト除去用洗浄液である。また、本発明にかかるレジスト除去用洗浄液において、b成分がグリコールエーテル系溶媒とアミド系溶媒との混合物であること、a成分を形成する塩基が有機アミン化合物、アンモニアおよび低級第4級アンモニウム塩基からなる群から選ばれる少なくとも1以上の塩基であること、またはa成分の含有率が0.01質量%～1質量%であること、さらに、上記a成分からd成分に加えてアンモニア塩（e成分）を含有することは好ましいものである。

## 【0021】

また、本発明は、半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と、その上に絶縁膜を形成する工程と、さらにその上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行なうことにより該絶縁膜中にホールまたはトレンチを設ける工程と、ガスによるプラズマ処理または加熱

処理により該レジストを除去する工程の後、ドライエッチングの際にエッティングガスとレジスト膜とL<sub>o</sub>w-k膜等の絶縁膜との反応によって発生するレジスト残さ物を、前記レジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法である。なお、本発明にかかるエッティングガスにはフロロカーボンを主成分として含んでおり、エッティングガスとレジスト膜とL<sub>o</sub>w-k膜等の絶縁膜との反応によって生じるレジスト残さ物には、レジスト残さ、カーボン残さおよびそれらの複合体が含まれている。

【0022】

また、本発明は、半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と、その上に絶縁膜を形成する工程と、さらにその上にレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行なうことにより該絶縁膜中にホールまたはトレンチを設ける工程の後、残存するレジスト膜およびドライエッチングの際にエッティングガスとレジスト膜とL<sub>o</sub>w-k膜等の絶縁性膜との反応によって発生するレジスト残さ物を、前記レジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0023】

すなわち、本発明にかかるレジスト除去用洗浄液はレジスト残さ物の高い除去性と銅配線膜および絶縁性膜に対する高い耐腐食性を有しているため、上記半導体の製造において、銅配線間の間隔が狭くなるのを防止し、半導体素子の駆動速度の低下といった特性劣化、あるいは配線と配線との短絡といった不良の発生がない半導体製造装置の製造が可能となる。

【0024】

さらに、本発明は、半導体基板上に、銅を主成分とする金属膜を成膜する工程と、その上に絶縁膜を形成する工程と、ドライエッチングにより該絶縁膜中に該金属膜に達するホールを設ける工程の後、ドライエッチングの際にエッティングガスと絶縁膜との反応によって発生するエッティング残さ物を、前記レジスト除去用洗浄液を用いて除去することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0025】

本発明において使用されるエッティングガスは、フロロカーボンを主成分とする

ガスであり、ドライエッチングガスと絶縁膜または銅を主成分とする金属膜との反応によって生じたエッチング残さ物の主成分はカーボン残さであることから、本発明にかかるレジスト除去洗浄液はレジストおよびレジスト残さ物のみならず、レジストおよびその残さ物を含んでいないエッチング残さ物をも除去できるためである。

## 【0026】

ここで、銅を主成分とする金属とは、たとえば当該金属中の銅の含有量が90質量%以上のものをいう。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

本願にかかる発明の一つである、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）、水溶性有機溶媒（b成分）、有機酸および無機酸からなる群より選ばれる1以上の酸（c成分）および水（d成分）を含有し、かつ水素イオン濃度pHが4～8であることを特徴とするレジスト除去用洗浄液についての実施形態は以下の通りである。

## 【0028】

本発明におけるa成分は、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩である。金属を含まない塩基としては、ヒドロキシアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミン、芳香族アミン等の有機アミン化合物、アンモニア、低級第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

## 【0029】

ヒドロキシアミン類としては、ヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

## 【0030】

第1級脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール等が挙げられる。第2級脂肪族アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、

ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等が挙げられる。第3級脂肪族アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

## 【0031】

脂環式アミンとしては、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。複素環式アミンとしては、ピロール、ピロリジン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が挙げられる。低級第4級アンモニウム塩基としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

## 【0032】

上記にあげた塩基において、好ましくはアンモニア、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。なかでも、アンモニアが特に好ましい。

## 【0033】

上記a成分は、ドライエッチング後の化学增幅型エキシマレジストの除去性に関しては化学增幅型エキシマレジスト中に含まれる光酸発生剤と反応することにより除去性を向上し、アッシング後のレジスト残さ物に対してはレジスト残さ物中の化学結合の開裂を促進することにより除去性を著しく向上させる。

## 【0034】

また、a成分の含有量は、0.01質量%~1質量%であり、好ましくは0.05質量%~0.5質量%である。0.01質量%未満ではレジスト膜、レジスト残さ物およびその他のエッチング残さ物の剥離性が低下し、1質量%を超えると銅配線およびL<sub>o</sub>w-k膜等の層間絶縁膜に対する腐食が激しくなり好ましくない。

## 【0035】

本発明における b 成分は、水溶性有機溶媒である。水溶性有機溶媒であれば特に限定はされないが、アミド類、グルコールエーテル類等が好ましく用いられる。アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等が挙げられる。

## 【0036】

グリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングルコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングルコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングルコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングルコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

## 【0037】

また、本発明の b 成分として、上記アミド類とグルコールエーテル類の混合物を用いることは好ましい。アミド類とグリコールエーテル類の混合質量比は特に限定されるものではないが、ドライエッチング後の化学增幅型エキシマレジスト除去性の観点から見ると、KrFエキシマレーザ用レジストを除去する場合は、その主骨格がフェノール骨格のポリ（ヒドロキシスチレン）であることから、これに対して溶解性の高いアミド類の比率が高い方が好ましく、ArFエキシマレーザ用レジストを除去する場合は、その主骨格がアクリル系であることから、これに対して溶解性の高いグリコールエーテル類の比率が高い方が好ましい。また、ドライエッチング、アッシング後のレジスト残さ物についても上記と同様の傾

向がある。すなわち、ドライエッチング前に使用するレジストの種類に対応してアミド類とグリコールエーテル類の混合質量比を決定すればよい。

## 【0038】

また、特に、一つの半導体装置の製造においてArF用レジストとKrF用レジストを併用される場合にb成分としてアミド類とグリコールエーテル類の混合物を用いることが有用である。かかる場合は、b成分中のアミド類の混合質量比は、0.3～0.5であることが、両レジストの溶解性の点から特に好ましい。

## 【0039】

上記b成分の含有量は、50質量%～98質量%が好ましく、より好ましくは60質量%～95質量%である。50質量%未満ではレジスト膜、レジスト残さ物の除去性が低下するとともに銅配線への腐食が激しくなり、一方98質量%を超えてもレジスト膜、レジスト残さ物の除去性が低下するので好ましくない。

## 【0040】

本発明におけるc成分としては、有機酸および無機酸からなる群より選ばれる1以上の酸が用いられる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、グリコール酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族酸、安息香酸、トルイル酸、フタル酸等の芳香族酸等が挙げられる。無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。かかるc成分は、レジスト除去用洗浄液のpH（水素イオン濃度）の調整に使用されるものであり、添加量は特に制限されるものではない。

## 【0041】

本発明にかかるレジスト除去用洗浄液のpHは、4～8であり、好ましくは5.5～7.5、より好ましくは6.5～7.5である。本発明において、洗浄液のpHは、極めて重要な影響がある。pHが4未満であると銅系金属膜の腐食が激しくなり、pHが8を超えるとレジスト膜、レジスト残さ物およびその他のエッチング残さ物の除去性が低下し、また銅系金属膜およびLw-k膜の腐食が大きくなるので好ましくない。

## 【0042】

本発明におけるd成分としては、水が用いられる。水は、a成分であるフッ化

水素酸と金属を含まない塩基との塩をイオン化し、レジスト残さ物およびその他のエッティング残さ物の除去性能を高めるとともに、洗浄液の引火点を下げ取り扱いを容易にする役割を有する。

## 【0043】

また、本願にかかる発明の一つのレジスト除去用洗浄液として、上記a成分～d成分に加えて、アンモニウム塩（e成分）をも含有し、かつ水素イオン濃度pHが4～8であるものは好ましい形態である。ここで、かかるe成分は、絶縁膜の腐食を抑制する作用を有し、その含有量は0.01質量%～5質量%が好ましく、より好ましくは0.05質量%～3質量%である。0.01質量%未満ではTEOS、SiN、SiON、SiO<sub>2</sub>のような絶縁膜の腐食が激しくなり、5質量%を超えるとレジスト膜およびレジスト残さ物等の除去性が低下するからである。

## 【0044】

本発明におけるe成分としては、アンモニウム塩であれば特に制限なく用いられる。たとえば、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム等の脂肪族モノカルボン酸アンモニウム塩、グリコール酸アンモニウム、シユウ酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム等の脂肪族多価カルボン酸アンモニウム塩、乳酸アンモニウム、グルコン酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等のオキシカルボン酸アンモニウム塩、スルファミン酸アンモニウム等のアミノホスホン酸アンモニウム塩等が挙げられる。

## 【0045】

また、本願発明にかかるレジスト除去用物除去洗浄液を用いてレジスト膜、レジスト残さ物および他のエッティング残さ物を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法についての実施の態様を、銅配線プロセスを例にして以下に述べる。

## 【0046】

図1、図2は、本願発明にかかる洗浄液を用いた銅配線プロセスの一実施形態

(実施形態1) の各工程の断面構造を示す模式図である。図1 (a) ~図1 (c) は従来工程の場合と同様である。ここで、本発明にかかる洗浄液を用いて、ビアホール21形成の際に生じたレジスト残さ物6を除去する(図1 (c) 、図1 (d) )。本発明にかかる洗浄液は、Low-k膜4およびその変質膜7に対するエッティング量が極めて小さいため、ビアホール内径の拡大は生じない。

#### 【0047】

また、図2 (e) ~図2 (g) は従来工程と同様である。ここで、本発明にかかる洗浄液を用いて、トレンチ22形成の際に生じたレジスト残さ物を除去する(図2 (h) )。本発明にかかる洗浄液は、Low-k膜4およびその変質膜7に対するエッティング量が極めて小さいため、ビアホール内径およびトレンチ幅の拡大は生じない。

#### 【0048】

次いで、ドライエッティングによりシリコン窒化膜3を除去し、第一銅配線1を露出する。このとき、第一銅表面上には、エッティングガスとシリコン窒化物との反応によって生じるエッティング残さ物8が堆積する(図2 (i) )。次に、本発明にかかる洗浄液を用いて、銅配線表面を洗浄する(図2 (j) )。本発明にかかる洗浄液は、従来の洗浄液と異なり銅配線表面を腐食しない(図2 (k) )。次に、電気めっき法、リフロースパッタ法または有機金属化合物を用いたCVD (MOCVD) 法等によりビアホールおよびトレンチの中に銅を埋め込み、不要な部分を化学的機械的研磨(CMP)により除去して、第二銅配線10を形成する。本発明にかかる洗浄液は、Low-k膜4およびその変質層7へのエッティングが極めて小さいため、銅配線と銅配線との間隔11が狭くならないため、半導体素子の特性低下または配線間のショート等の問題が生じない。

#### 【0049】

本発明にかかる洗浄液を用いた銅配線プロセスの別の実施形態(実施形態2)について以下に説明する。図3、図4は、本洗浄液を用いた銅配線プロセスの別の実施形態の断面構造を示す模式図である。図3 (a) 、図3 (b) は従来工程と同様である。ビアホールのドライエッティング後に、プラズマアッティング処を行なわずまたは不十分に行ない、本発明にかかる洗浄液を用いてレジスト5およ

びレジスト残さ物6を除去する(図3(c))。本実施形態は、Low-k膜4表面に変質層が形成されないため、洗浄液によるLow-k膜へのエッチングがより少なくなり、好ましい形態である。

#### 【0050】

図4(d)、図4(e)は、従来工程と同様である。トレンチのドライエッチング後に、プラズマアッシング処理を行なわずまたは不十分に行ない、本発明にかかる洗浄液を用いてレジスト5およびレジスト残さ物6を除去する(図4(f))。本実施形態は、Low-k膜4表面に変形層が形成されないため、洗浄液によるLow-k膜へのエッチングがより少なくなり、好ましい形態である。

#### 【0051】

次いで、ドライエッチングによりシリコン窒化膜3を除去し第一銅配線1を露出する。このとき、第一銅表面上には、エッチングガスとシリコン窒化物との反応によって生じるエッチング残さ物8が堆積する(図4(g))。次に、本発明にかかる洗浄液を用いて、銅配線表面を洗浄する。本発明にかかる洗浄液は、従来の洗浄液と異なり銅配線表面を腐食しない(図4(h))。次に、上述と同様に、ビアホールおよびトレンチの中に銅を埋め込み、不要な部分を除去して、第二銅配線10を形成する(図4(i))。

#### 【0052】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

#### 【0053】

本発明にかかるレジスト除去用洗浄液のドライエッチングによるレジスト残さ物の除去性、エッチングガスと無機質膜との反応によって生じるエッチング残さ物の除去性、銅膜またはLow-k膜への耐腐食性は、以下のようにして評価を行なった。

#### 【0054】

##### (1) レジスト除去用洗浄液の調製

実施例1～21および比較例1～9におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～d成分からなるレジスト除去用洗浄液であり、表1～表3内に示した所定質量

%のa成分、b成分と、必要とされるd成分分量全体の95質量%を混合し、c成分である硝酸およびプロピオン酸を少量加えて、所定のpHに調整し、さらにd成分を加えて100質量%とすることにより調製した。また、実施例22～25におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～e成分からなるレジスト除去用洗浄液であり、表4内に示した所定質量%のa成分、b成分、e成分と、必要とされるd成分分量全体の95質量%を混合し、c成分である硝酸およびプロピオン酸を少量加えて、所定のpHに調整し、さらにd成分を加えて100質量%とすることにより調製した。加えるべきc成分の量は、調整すべきpHによって変わり、0.3質量%～3質量%であった。

## 【0055】

## (2) レジスト残さ物除去性

通常のダマシンプロセスを用いて埋め込み型の第一銅配線1を第一絶縁膜2であるシリコン酸化膜の間に形成し、その上に第一銅配線の保護膜として厚さ60nmのシリコン窒化膜3およびLow-k膜である厚さ600nmのCVD-SiON膜（誘電率2.8）4を順次形成し、その上にパターニングした厚さ400nmのポジ型レジスト層5を形成した（図1（a））。ここで、ArF用レジストとしては、アクリル樹脂を含む化学增幅型ArFエキシマレジストであるPAR-101（住友化学社製）を、KrF用レジストとしてはフェノール樹脂を含む化学增幅型KrFエキシマレジストであるSEPR-430（信越化学社製）を用いた。

## 【0056】

次に、CVD-SiON膜4を、並行平板RIEを用いて、処理圧力10Pa、RF電力300W、フロロカーボンとArの混合ガスでドライエッティングして、ピアホール21を形成させシリコン窒化膜3を露出させた。このとき、ピアホール内にレジスト残さ物6が認められた（図1（b））。

## 【0057】

次に、ドライエッティング後のレジストパターンを、酸素ガスを用いたプラズマにより室温で90秒間アッシング処理を行なった。このとき、Low-k膜表面には変質層7が形成されるとともに、その表面およびピアホール21内にレジス

ト残さ物6が認められた(図1(c))。

## 【0058】

次いで、上記のレジスト残さ物付着チップ(大きさ20mm×20mm)を、表1または表2に示した組成を有するレジスト除去用洗浄液200cm<sup>3</sup>に24℃で30分間浸漬した後、水洗後乾燥した。a成分～d成分からなるレジスト除去用洗浄液を用いた時のArF用レジストおよびそのレジスト残さ物除去性を表1に、KrF用レジストおよびそのレジスト残さ物除去性を表2に示した。また、a成分～e成分からなるレジスト除去用洗浄液を用いた時のArF用レジストおよびそのレジスト残さ物除去性を表4に示した。表1、表2または表4において、○○および○はレジスト残さ物が認められなかったもの(○○は○より表面状態が良い)であり、×はレジスト残さ物が認められたものを示す。

## 【0059】

次いで、上記と同様の手順で、Low-k膜4部分にトレンチ部22を形成し(図2(e)～図2(g))、残存するレジスト残さ物を上記と同様の手順で除去した(図2(h))。このときの、レジストの除去性は、表1、表2または表4と同様であった。

## 【0060】

## (3)エッティングガスと無機質膜との反応残さ物の除去性

次いで、シリコン窒化膜3を、並行平板RIEを用いて、処理圧力10Pa、RF電力300W、プロロカーボンとArの混合ガスでドライエッティングして第一銅配線1を露出させた。このとき、第一銅配線表面上に上記のドライエッティングにより生じたエッティングガスとシリコン窒化膜との反応によってエッティング残さ物8が堆積した(図2(i))。

## 【0061】

次に、上記エッティング残さ物8を、表3の組成を有するa成分～d成分からなるレジスト除去用洗浄液により(2)と同様の要領で除去した(図2(j))。その結果を表3に示す。表3における○○、○、×は、表1等と同様の基準で表示したものである。

## 【0062】

次いで、電気めっき法により、ビアホール21およびトレンチ22の中に銅を埋め込み、不要な部分を化学的機械的研磨（C M P）により、第二銅配線10を形成した。

## 【0063】

## (4) 銅配線の耐腐食性

銅配線の耐腐食性は、銅板チップ（厚み500nm、20mm×20mm）を表1～表4に示した組成を有する洗浄液に24℃で30分間浸漬後、水洗後乾燥したときの銅板のエッティング量（厚みの減少）を蛍光X線による膜厚測定装置である4 Probe（フォーディメンジョン社製）により測定した。エッティング量が2nm未満のものを○、2nm以上のものを×として表1～表3に示した。

## 【0064】

## (5) Low-k膜の耐腐食性

Low-k膜の耐腐食性は、CVD-SiON膜チップ（厚み500nm、20mm×20mm）を表1～表4に示した組成を有するレジスト除去用洗浄液に24℃で30分間浸漬後、水洗後乾燥したときのCVD-SiON膜チップのエッティング量（厚みの減少）を光干渉式膜厚測定装置であるNanospec（ナノメトリクス社製）により測定した。エッティング量が2nm未満のものを○、2nm以上のものを×として表1～表4に示した。

## 【0065】

なお、表1～表4において、NH<sub>4</sub>Fはフッ化アンモニウム、DMACはN,N-ジメチルアセトアミド、DGBEはジエチレングリコールモノブチルエーテルを意味する。

## 【0066】

【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3
a	成分 : NH <sub>4</sub> F (質量%)	0.0	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1
b	成分	DMAC+DGBE (質量%)	80	80	80	80	80	80
	DMAC 混合質量比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	DGBE 混合質量比	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	pH	6.5	5.5	6.5	7.5	6.5	3.5	8.5
	レジスト除去性	x	○	○	○○	○○	x	○○
	Cu膜耐腐食性	○	○	○	○	○	x	x
	Low-k膜耐腐食性	○	○	○	○	○	○	x
	実施例5	実施例3	実施例6	実施例7	実施例8			
a	成分 : NH <sub>4</sub> F (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
b	成分	DMAC+DGBE (質量%)	80	80	80	80	80	80
	DMAC 混合質量比	0	0.3	0.5	0.7	1		
	DGBE 混合質量比	1	0.7	0.5	0.3	0		
	pH	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	レジスト除去性	○○	○○	○○	○○	○○		
	Cu膜耐腐食性	○	○	○	○	○		
	Low-k膜耐腐食性	○	○	○	○	○		

【0067】

実施例1～実施例4におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～d成分のすべての成分が含まれ、そのpHが4～8の範囲内に入っているため、レジスト除去

性、Cu膜耐腐食性およびLw-k膜耐腐食性いずれもが大きい。これに対して、比較例1はa成分が含まれていないため、レジスト除去性が小さくなつた。比較例2はpHが4より小さいため、レジスト剥離性およびCu膜耐腐食性が低下した。比較例3はpHが8より大きいため、Cu膜耐腐食性およびLw-k膜耐腐食性が低下した。

【0068】

また、実施例3および実施例5～実施例8から、b成分中のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有量の多いものほどアクリル樹脂を多く含有するAr-Fエキシマレーザ用レジストおよびその残さ物を除去することがわかる。

【0069】

【表2】

		比較例 4	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 6
a	成分 : NH <sub>4</sub> F (質量%)	0.0	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1
b	成分	DMAC+DGBE (質量%)	80	80	80	80	80	80
	DMAC 混合質量比	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	DGBE 混合質量比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	pH	7.0	5.5	6.5	7.5	7.0	3.5	8.5
	レジスト除去性	x	○○	○○	○○	○○	x	
	Cu膜耐腐食性	○	○	○	○	○	x	x
	Low-k膜耐腐食性	○	○	○	○	○	x	x
		実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
a	成分 : NH <sub>4</sub> F (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
b	成分	DMAC+DGBE (質量%)	80	80	80	80	80	80
	DMAC 混合質量比	1	0.7	0.5	0.3	0		
	DGBE 混合質量比	0	0.3	0.5	0.7	1		
	pH	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	レジスト除去性	○○	○○	○○	○○	○○	○○	
	Cu膜耐腐食性	○	○	○	○	○	○	
	Low-k膜耐腐食性	○	○	○	○	○	○	

【0070】

実施例9～実施例12におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～d成分のすべての成分が含まれ、そのpHが4～8の範囲内に入っているため、レジスト除

去性、Cu膜耐腐食性およびLw-k膜耐腐食性いずれもが大きい。これに対して、比較例4はa成分が含まれていないため、レジスト除去性が小さくなつた。比較例5はpHが4より小さいため、Cu膜耐腐食性が低下した。比較例3はpHが8より大きいため、レジスト除去性、Cu膜耐腐食性およびLw-k膜耐腐食性のいずれもが低下した。

【0071】

また、実施例10および実施例13～実施例16から、b成分中のN、N-ジメチルアセトアミド含有量の多いものほどフェノール樹脂を多く含有するKrfエキシマレーザ用レジストおよびその残さ物を除去することがわかる。

【0072】

【表3】

a成分：NH <sub>4</sub> F (質量%)		比較例7	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例8	比較例9
b 成 分		DMAC+DGBE (質量%)	80	80	80	80	80	80	80
a成分	DMAC混合質量比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3
b成分	DGBE混合質量比	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7
pH	pH	6.5	5.5	6.5	7.5	7.5	6.5	3.5	8.5
イチジク残さ物除去性	×	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu膜耐腐食性	○	○	○	○	○	○	○	×	×
Low-k膜耐腐食性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0073】

実施例17～実施例21におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～d成分のすべての成分が含まれ、そのpHが4～8の範囲内に入っているため、エッティング残さ物除去性、Cu膜耐腐食性およびLow-k膜耐食性いずれもが大きい。本エッティング残さ物は、上記レジストおよびレジスト残さ物は含まれていないが、エッティングガスから由来したカーボン残さが多く含まれているため、本発明にかかるレジスト除去用洗浄液が適用できる。

#### 【0074】

これに対して、比較例7はa成分が含まれていないため、エッティング残さ物除去性が小さくなった。比較例8はpHが4より小さいため、Cu膜耐腐食性が低下した。比較例9はpHが8より大きいため、Cu膜耐腐食性およびLow-k膜耐腐食性が低下した。

#### 【0075】

【表4】

		実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
a	成分 : NH <sub>4</sub> F (質量 %)	0.1	0.1	0.1	0.1
b	成分 : DMAc + DGBE (質量 %)	80	80	80	80
成	成分 : DMAc 混合質量比	0.3	0.5	0.3	0.5
分	成分 : DGBE 混合質量比	0.7	0.5	0.7	0.5
e	成分 : 醋酸アソニウム (質量 %)	1.5	1.5	—	—
成	成分 : 7Mジミン酸アソニウム (質量 %)	—	—	1.5	1.5
pH	pH	7.5	7.5	7.5	7.5
レジスト除去性		○○	○○	○○	○○
Cu膜耐腐食性		○○	○○	○○	○○
Low-k膜耐腐食性		○○	○○	○○	○○

## 【0076】

実施例22～実施例25におけるレジスト除去用洗浄液は、a成分～e成分のすべての成分が含まれ、そのpHが4～8の範囲内に入っているため、レジスト除去性、Cu膜耐腐食性およびLow-k膜耐食性いずれもが大きい。また、e成分が含まれない実施例3、実施例6と対比すると、表中の符号は同じ○であるものの、Low-k膜耐食性がさらに向上する傾向が見られた。かかる傾向は、ArF用レジストおよびそのレジスト残さ物除去性についてのみならず、KrF用レジストおよびそのレジスト残さ物除去性についても認められた。

## 【0077】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【0078】

【発明の効果】

上述のように、本発明にかかる洗浄液は、レジストおよびドライエッティングによって生じたレジスト残さ物ならびにドライエッティングガスと無機質膜との反応によって生じたエッティング残さ物の除去性が高く、かつ銅配線およびL<sub>o</sub>w-k膜の耐腐食性が高いため、ビアホール径およびトレンチ幅の広がりが無く、配線間の間隔が維持でき、半導体素子の特性を低下させることなく高集積半導体装置の製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる洗浄液を用いたビアホール形成工程の一実施形態の各工程断面構造を示す模式図である。

【図2】 本発明にかかる洗浄液を用いたトレンチ形成および銅配線形成工程の一実施形態の各工程断面構造を示す模式図である。

【図3】 本発明にかかる洗浄液を用いたビアホール形成工程の別の実施形態（アッシング工程を省略したもの）の各工程断面構造を示す模式図である。

【図4】 本発明にかかる洗浄液を用いたトレンチ形成工程の別の実施形態（アッシング工程を省略したもの）および銅配線形成工程の各工程断面構造を示す模式図である。

【図5】 従来の洗浄液を用いたビアホール形成工程の各工程の断面構造を示す模式図である。

【図6】 従来の洗浄液を用いたトレンチ形成および銅配線形成工程の各工程の断面構造を示す模式図である。

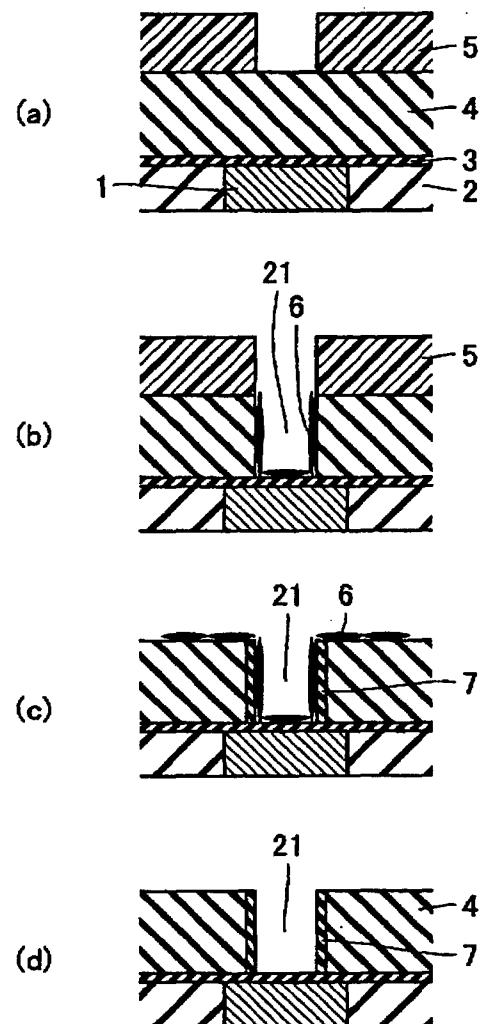
【符号の説明】

- 1 第一銅配線、2 第一絶縁膜、3 シリコン窒化膜、4 L<sub>o</sub>w-k膜、
- 5 レジスト膜、6 レジスト残さ物、7 L<sub>o</sub>w-k膜変質層、8 エッキン

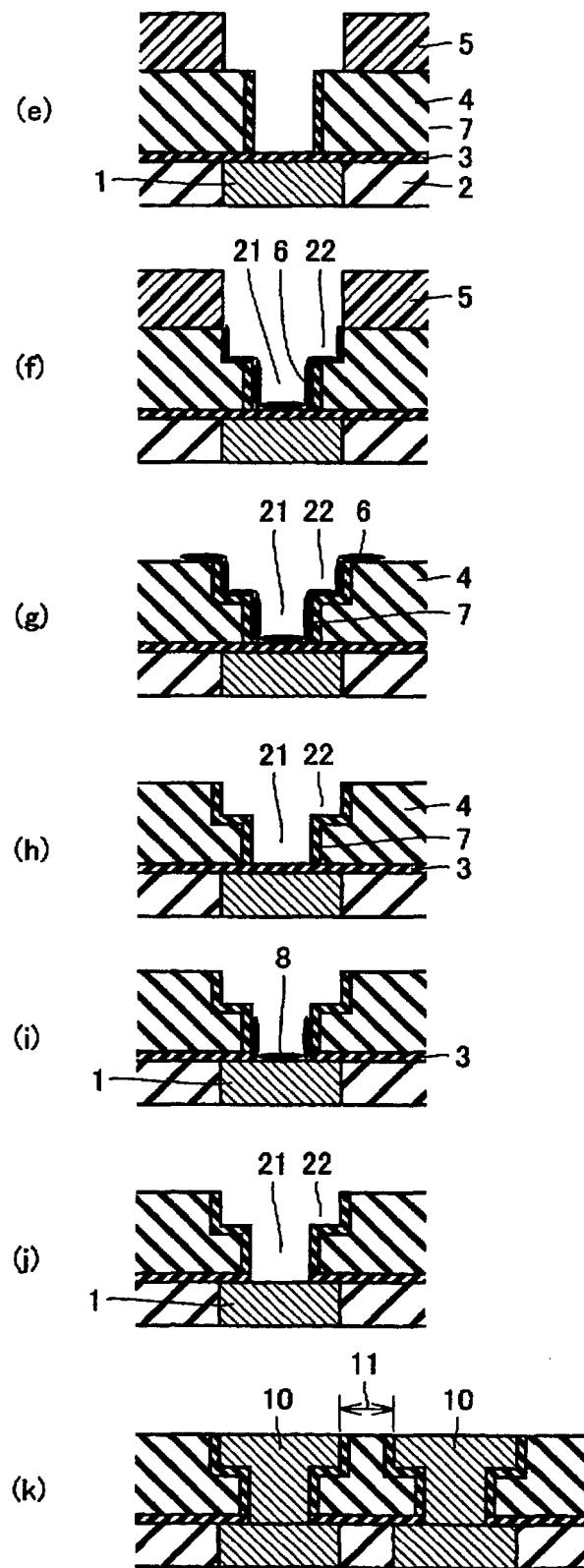
グ残さ物、10 第二銅配線、11 銅配線間の間隔、21 ビアホール、22  
トレンチ。

【書類名】 図面

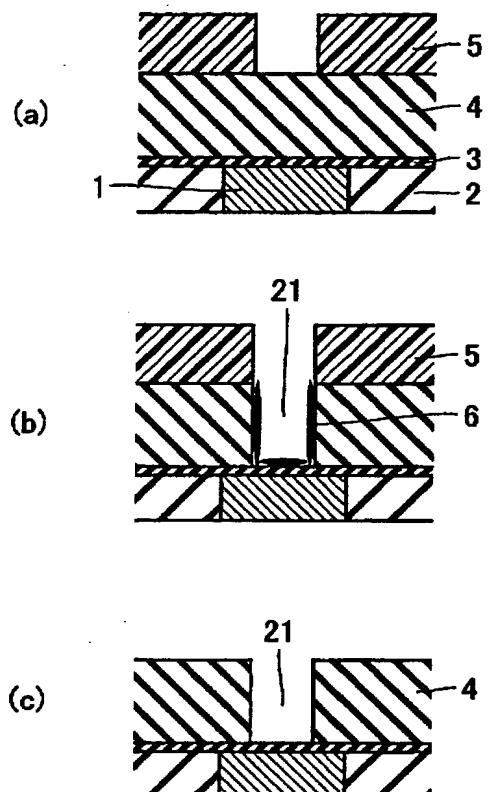
【図1】



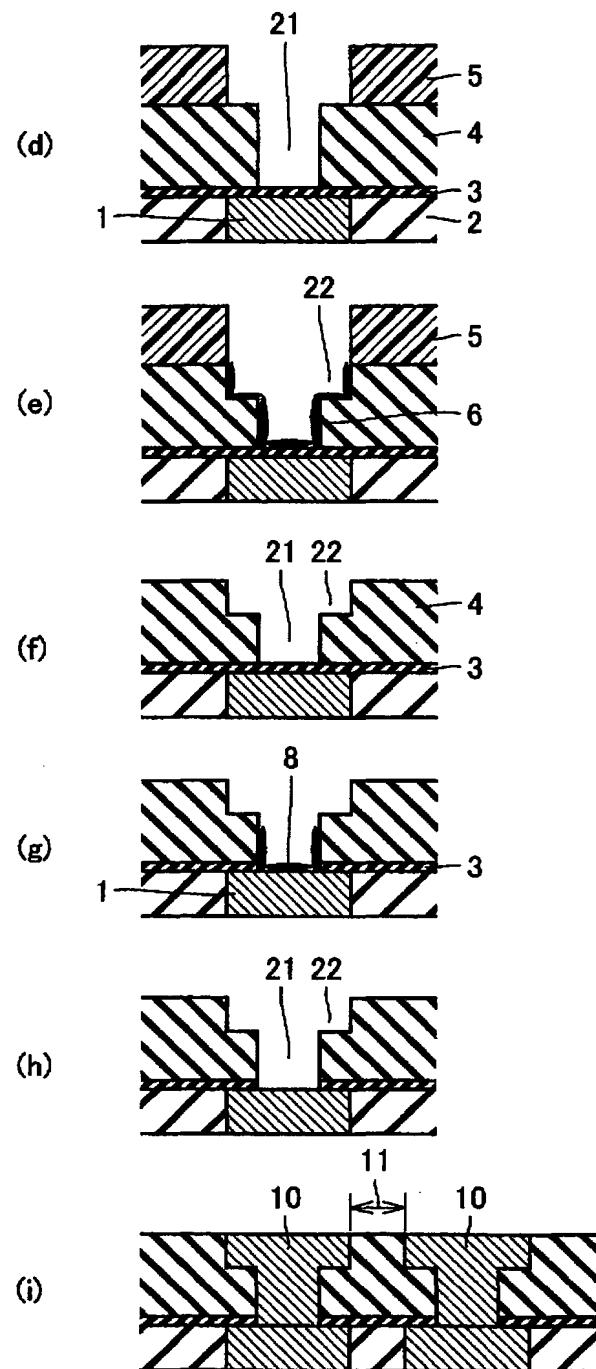
【図2】



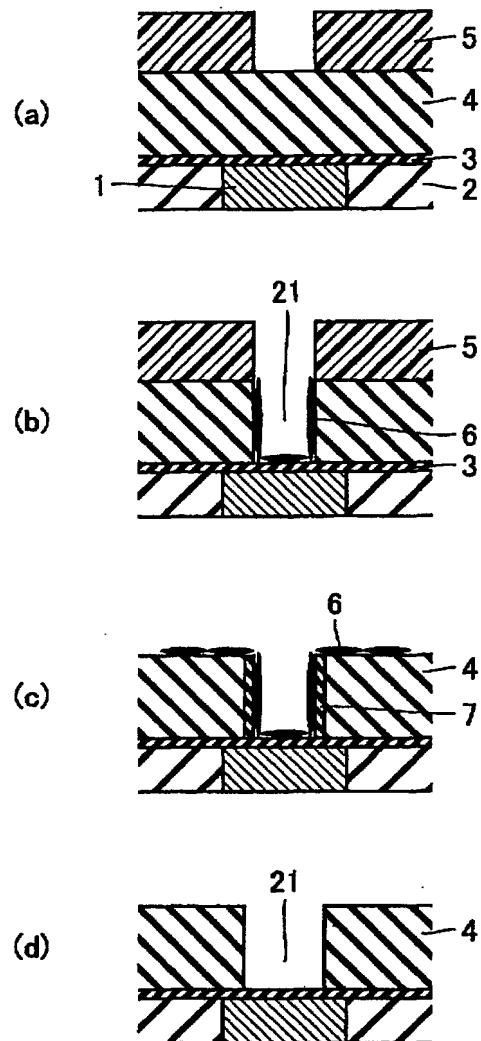
【図3】



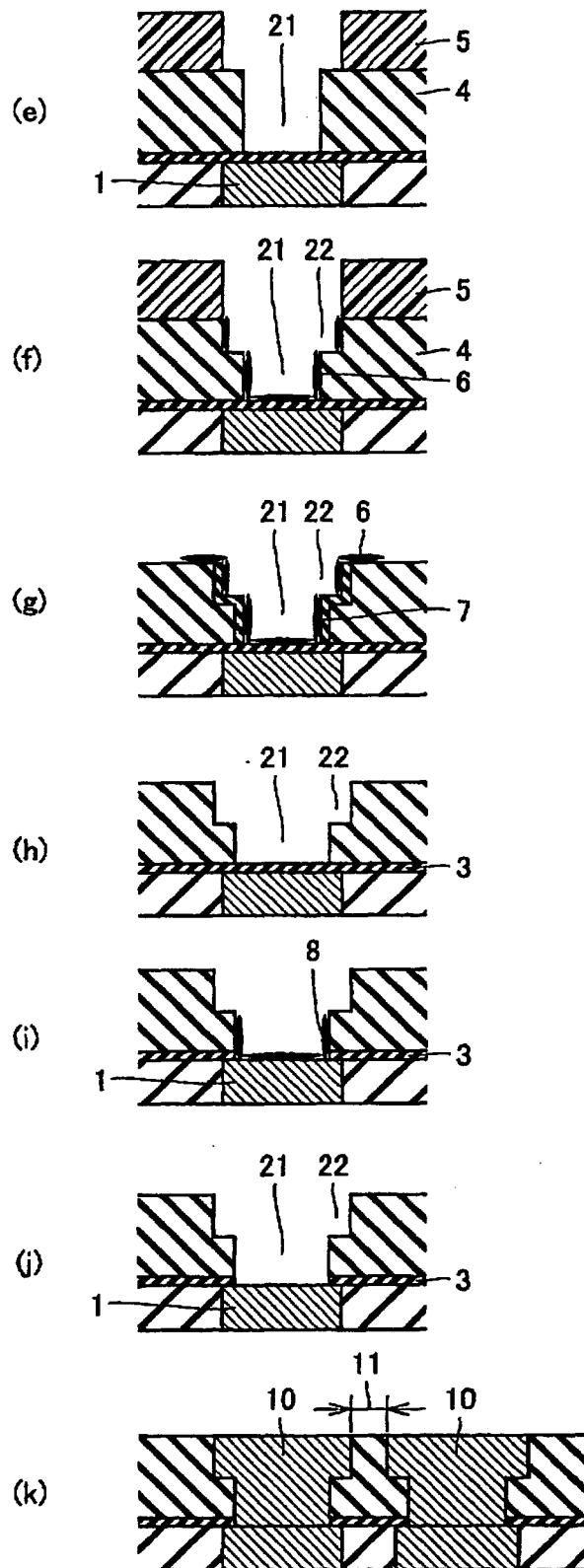
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅配線プロセス等の半導体装置製造方法工程において、エッチング後またはアッシング後のレジスト残さ物およびその他のエッチング残さ物を除去する際に、レジスト残さ物等の除去性、銅および絶縁体膜の耐腐食性が高いレジスト除去用洗浄液を提供する。また、かかる洗浄液を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかるレジスト除去用洗浄液は、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩（a成分）、水溶性有機溶媒（b成分）、有機酸および無機酸からなる群から選ばれる1以上の酸（c成分）、および水（d成分）を含有し、かつ水素イオン濃度（pH）が4～8であることを特徴とする。また、上記成分にアンモニウム塩（e成分）を加えることも好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
氏 名 三菱電機株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [501119632]

1. 変更年月日 2001年 3月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 R&DビジネスパークビルD棟3階

氏 名 イーケーシー・テクノロジー株式会社